Beiträge zum System Pb-Cu-Zn-S

A) Das System Cu-Zn-S

B) Das System $PbS-Cu_2S-ZnS$

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin.

Von

Erwin Strohfeldt
aus Berwartshausen (Hannover).

Tag der Promotion: 22. Februar 1937.
Tag der mündlichen Prüfung: 13. Mai 1936.

Halle (Saale).
Druck von Wilhelm Knapp.
1936.

801

Referenten: Prof. Dr. M. Bodenstein.

Prof. Dr. P. A. Thiessen.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A) Das System Kupfer-Zink-Schwefel.

Einleitung.

W. Guertler hat in seiner Arbeit „Versuche zur Feststellung der Verwandtschaftsreihe gegenüber Schwefel nach der mikrostatischen Methode“ [1]) die sich in der Literatur widersprechenden Angaben geklärt und gezeigt, daß die Einordnung nach der Verbindungswärme, also nach dem Prinzip von Berthelot, für niedrige Temperaturen mit der experimentellen Untersuchung in Übereinstimmung steht. Beim Vergleich mit den in der Literatur angegebenen Daten für die Verbindungswärmen ist allerdings zu berücksichtigen, daß diesen eine gewisse Unsicherheit anhaftet. Bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes ist eine exakte Befolgung des Berthelotschen Prinzips nur sehr selten zu beobachten. Die Methode selbst bedingt, daß die Ausgangsmaterialien zusammen eingeschmolzen werden. Dadurch ist von vornherein die Gewähr gegeben, daß nahezu ausschließlich stabile Zustände in Erscheinung treten werden. Des weiteren lassen sich aber aus den beim Abkühlen auftretenden kristallographischen Umwandlungen und chemischen Umsetzungen die Gleichgewichtsverhältnisse bis zu Zimmertemperaturen herab verfolgen und festlegen.

K. L. Meißner [2]), H. Schack [3]), E. Lüder [4]), W. Leitgebel [5]), O. Reuleaux [6]) und andere hatten nach dieser Methode [7]) gearbeitet und mit ihren Ergebnissen die Grundlagen für die von Guertler aufgestellte Verwandtschaftsreihe geliefert. Der Verfasser stellt folgende Reihen auf, von denen die erste nach den Verbindungswärmen, die zweite nach dem heterogenen Gleichgewicht ermittelt worden ist. Das höher stehende Element verdrängt das nächste aus seinen Sulfiden.

Tafel 1.

Reihenfolge der Verdrängung der Metalle aus ihren Sulfiden.

Nach den Verbindungswärmen (Prinzip von Berthelot)	Nach dem heterogenen Gleichgewicht (nach Guertler)	Nach den Verbindungswärmen (Prinzip von Berthelot)	Nach dem heterogenen Gleichgewicht (nach Guertler)
Mn	Mn	Cu	Sb
Al	Cu	Co	Ag
Zn	Fe	Ni	
Cd	Ni	Sb	
Fe	Co	Hg	
Pb	Pb	Ag	

Wie aus der Tafel 1 ersichtlich, war eine Eingliederung des Zinks nicht erfolgt. Auch später waren eingehendere Untersuchungen in diesem System nicht vorgenommen worden. Zwar hatte W. Guertler [8]) darauf hingewiesen, daß aus zinksulfidhaltigen gemischten Erzen durch Schmelzen mit Kupfer direkt Messing zu erzeugen ist. Jedoch waren ins einzelne gehende Versuche nicht getätigt. Aus der Bildung von Messing aus Kupfer und Zinksulfid ließe sich der Schluß ziehen, daß das Kupfer Zinksulfid zersetzt, indem es das Zink freimacht und sich selbst mit dem Schwefel zu Kupfersulfür

1) Met. & Erz 22 (1925) S. 199.

2) Betrachtungen zur theoretischen Metallhüttenkunde II: Gleichgewichte zwischen Metallpaaren und Schwefel; Met. & Erz 18 (1921) S. 145, 358, 410, 438, 466.

3) Betrachtungen zur theoretischen Metallhüttenkunde III: Gleichgewichte zwischen Metallpaaren und Schwefel; Met. & Erz 20 (1923) S. 162, 361, 426.

4) Betrachtungen zur theoretischen Metallhüttenkunde III: Gleichgewichte zwischen Metallpaaren und Schwefel; Gleichgewichte zwischen drei Metallen und Schwefel; Met. & Erz 21 (1924) S. 65, 133, 173, 329, 355.

5) Betrachtungen zur theoretischen Metallhüttenkunde: Das System Eisen-Blei-Schwefel; Met. & Erz 23 (1926) S. 439.

6) Systematische Forschungen auf dem Gebiete der theoretischen Metallhüttenkunde mit besonderer Berücksichtigung des Kupfersteins: Reaktionen und Gleichgewichte im System Kuper-Eisen-Schwefel mit besonderer Berücksichtigung des Kupfersteins; Met. & Erz 24 (1927) S. 99, 129.

7) W. Guertler: Betrachtungen zur theoretischen Metallhüttenkunde; Met. & Erz 17 (1920) S. 192.

8) Zur Frage der direkten Erzeugung von Messing aus gemischten Erzen; Met. & Erz 23 (1926) S. 468.

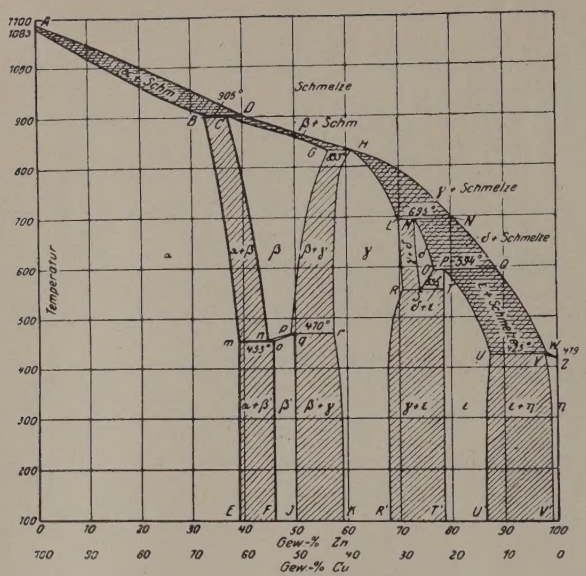

Bild 1. Zustandsschaubild Cu-Zn.

verbindet. Diese noch fehlenden eingehenden Untersuchungen sollen mit dieser Arbeit geliefert werden.

Die in Betracht kommenden binären Systeme in der Literatur.

Dem ternären System Cu-Zn-S liegen die binären Zn-S, Cu-S, Cu_2S-ZnS und Zn-Cu zugrunde. Von diesen ist das des Zn-S bisher nicht erforscht.

Das System Cu-S entwirft W. Guertler[9]) nach den thermischen und mikrographischen Untersuchungen von E. Heyn und O. Bauer[10]). Die so gewonnenen Ergebnisse befinden sich in Übereinstimmung mit denen aus Leitfähigkeitsmessungen von K. Bornemann und K. Wagemann[11]). K. Friedrich und M. Waehlert[12]) haben den Verlauf der Löslichkeitskurve festgestellt. In dem hier interessierenden Gebiet Cu-Cu_2S zerfällt das System in zwei Schichten. Die Monotektikale wird bei 1103° gefunden, die Eutektikale ist bei 1067° beobachtet worden. Die Sättigungskonzentrationen bei der Temperatur der Monotektikalen werden von den Autoren verschieden angegeben. Die Angaben schwanken zwischen 1,61 % und 1,81 % S auf der einen Seite und auf der anderen zwischen 17,12 % und 19,35 % S.

Das quasibinäre System Cu_2S-ZnS wurde von K. Friedrich[13]) untersucht. Die Schmelzpunktskurve steigt vom Kupfersulfür zum Schmelzpunkt des Zinksulfids an. Der eutektische Punkt fällt praktisch mit dem Schmelzpunkt des Kupfersulfürs zusammen. Die erstarrte Schmelze zeigt demnach ein heterogenes Gemenge der beiden Kristallarten Cu_2S und ZnS. Mischkristallbildung ist nicht beobachtet worden.

Das System Cu-Zn sei hier als Zustandsschaubild wegen der besonderen Bedeutung für diese Arbeit wiedergegeben. Es ist in der von O. Bauer und M. Hansen[14]) entworfenen Darstellung reproduziert. (Bild 1.)

Versuchsmaterialien und Versuchsanordnung.

Als Ausgangsmaterialien für die Schmelzen wurden Kupfer, Zink und Kupfersulfür verwendet. Die Metalle lagen vor als Elektrolytprodukte. Das Kupfersulfür wurde aus Elektrolytkupfer durch Zugabe von Schwefel in der Schmelze hergestellt. Die Schmelzpunkte dieser drei Komponenten liegen für Kupfer bei 1083°, für Kupfersulfür bei 1130° und für Zink bei 419,4°.

Die Durchführung der Versuche bereitete erhebliche Schwierigkeiten. Bei den zum Schmelzen der Mischungen erforderlichen Temperaturen bis zu 1600° (die Verwendung von Zinksulfid hätte Temperaturen oberhalb von 1700° bedingt) ist der Dampfdruck des Zinks außerordentlich hoch. Die Sättigungsdrucke wachsen mit steigender Temperatur sehr schnell an. Nach Landolt-Börnstein[15]) sind dafür folgende Werte gemessen worden, von denen nur die in den hier zu erwartenden Temperaturbereich fallenden Angaben wiedergegeben seien (siehe Tafel 2).

Tafel 2.

Dampfdruck des Zinks bei verschiedenen Temperaturen nach Landolt-Börnstein.

Temperatur °C	Druck mm	Autor
906,5	760	Braune
906,9	765	„
	atm	
950	1,515	„
980	2,0	„
1120	6,3	Greenwood
1230	11,7	„
1280	21,5	„
1510	53,0	„

Der Dampfdruck des Zinks über einer Messingschmelze erreicht diese Werte natürlich nicht. Er wird sich aber mit steigender Temperatur diesen sehr stark nähern.

Ein Arbeiten im offenen Tiegel ist schon von vornherein ausgeschlossen. Das gesamte Zink wäre herausdestilliert und hätte weiterhin an der Luft mit Sauerstoff reagiert und dadurch jegliche Verwertung der Schmelzen ausgeschlossen. Auch die Verwendung einer Salzschutzdecke hätte diesen Vorgang nicht verhindern können. Der starke Dampfdruck bei den hohen Temperaturen macht aber auch die Benutzung geschlossener Bomben unmöglich.

9) W. Guertler und W. Leitgebel: Vom Erz zum metallischen Werkstoff, Leipzig (1929) S. 362.
10) Kupfer und Schwefel; Metallurgie 3 (1906) S. 73.
11) Die elektrische Leitfähigkeit der Metallegierungen im flüssigen Zustande; Ferrum 11 (1913/14) S. 293.
12) Untersuchungen über Schichten bildende Systeme: Kupfer-Kupfersulfür; Met. & Erz 10 (1912/13) S. 976.
13) Die Zinkblende als Steinbildner; Metallurgie 5 (1908) S. 114.
14) Der Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen; Z. Metallkde. 19 (1927) S. 423.
15) Landolt-Börnstein II (1923) S. 1338.

Ein gangbarer Weg ließ sich nur in der Richtung erblicken, daß man einen Teil des Zinks während der Reaktion abdestillieren ließ und aus der übrigbleibenden erstarrten Schmelze analytisch die Zusammensetzung bestimmte. Mit sehr gutem Erfolg wurde folgende Versuchsanordnung gewählt. Für die Schmelzen wurden hessische Tontiegel benutzt. Zu diesen Tiegeln wurden Graphitstopfen so konisch gedreht, daß zwischen Tiegelwand und Stopfen ein kleiner Zwischenraum blieb. Der Stopfen wurde dann am unteren Ende mit Asbestschnur umwickelt und fest in den Tiegel hineingedrückt. Da die Tiegel mit einem Ausguß versehen waren, befand sich an dieser Stelle ein Verbindungskanal des Reaktionsraumes mit der Außenluft. Diese Apparatur wurde dann so in den Ofen eingebaut, daß die Substanz bis zu den gewünschten Temperaturen erhitzt wurde. Der Stopfen selbst ragte aus der Glühzone heraus. Seine Temperatur betrug ungefähr 700 bis 800 °. Dadurch wurde erreicht, daß sich ein großer Teil des verdampfenden Zinks am Graphitstopfen niederschlug und in die Schmelze zurücktropfte. Ein weiterer Teil des Zinks dampfte aus dem Tiegel heraus. Durch diese Versuchsanordnung wurde überhaupt erst die Möglichkeit zur Durchführung der Versuche geschaffen. Eine Oxydation der Schmelze findet auf keinen Fall statt. Das gasförmig ausströmende Zink verhindert jedes Eindringen von Luft. Erreicht wird aber auch weiterhin, daß die Umsetzungen unter dem konstanten Druck von einer Atmosphäre stattfinden.

Das Zusammenschmelzen der Legierungen geschah für die Schmelzen 1 bis 8 in einem Kohlegrießwiderstandsofen. Die Legierungen 9 bis 10 wurden durch Hochfrequenzstrom eingeschmolzen. Mechanischem Durchrühren standen die schon vorher besprochenen Widerstände entgegen. Die Materialien wurden daher so hoch erhitzt, daß die notwendige Durchmischung auf thermischem Wege erzielt wurde. Das Aussehen der Schmelzreguli nach dem Erkalten zeigte durch eine einwandfreie Trennung in zwei Schichten und Homogenität der Schichten in sich an, daß das Durchschmelzen im gewünschten Sinne erfolgt war.

Nach Zerschlagen der Tiegel wurden die erhaltenen Reguli, nachdem sie sorgfältig von noch anhaftenden Tiegelresten befreit waren, in der Längsrichtung durchgesägt. Bei Einwaagen von 50 bis 100 g in verschiedenen Verhältnissen der Ausgangsmaterialien waren die erhaltenen Mengen groß genug, um die verschiedensten Untersuchungen an ihnen durchzuführen. Die eine Hälfte des durchgesägten Regulus diente zur mikrographischen Untersuchung, die andere zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung der beiden Schichten.

Chemische Analyse.

Wie schon vorher gesagt, waren die erhaltenen Reguli in zwei Schichten mit einer scharfen Trennungslinie zerfallen. Die obere Schicht bestand aus einem heterogenen Gemenge des Kupfersulfürs

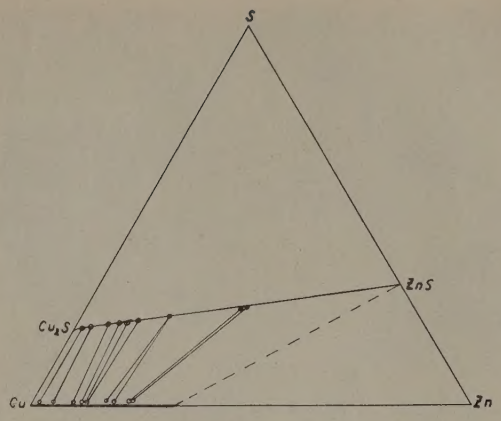

Bild 2. Das System Cu-Zn-S.

und des Zinksulfides. Die untere Schicht setzte sich aus einer Kupfer-Zinklegierung mit ungefähr 1 % S zusammen. Im einzelnen ergaben die Analysen folgende Ergebnisse, die dem Gleichgewichtszustand bei der Reaktionstemperatur von 1550 bis 1600 ° entsprechen (siehe Tafel 3).

Tafel 3.

Chemische Zusammensetzung der Schmelzen.

Schmelze Nr.	Obere Schicht			Untere Schicht		
	Cu %	Zn %	S %	Cu %	Zn %	S %
1	77,69	1,82	20,49	97,26	1,70	0,96
2	75,73	3,48	20,75	94,09	4,78	1,03
3	71,22	7,38	21,50	89,83	9,13	0,94
4	68,88	9,80	21,21	87,79	10,98	1,01
5	66,74	11,00	22,20	86,89	12,01	1,00
6	63,99	13,19	22,70	86,57	12,27	1,03
7	56,09	20,31	23,69	81,90	16,77	1,11
8	56,04	20,61	23,45	80,12	18,69	1,05
9	39,32	35,15	25,51	76,87	21,93	1,04
10	37,22	36,42	26,24	75,85	22,72	1,20

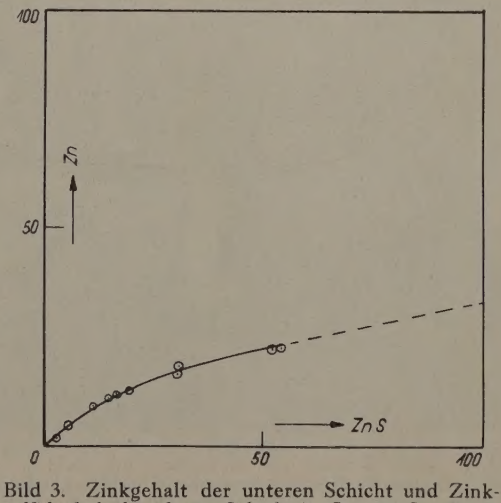

Bild 3. Zinkgehalt der unteren Schicht und Zinksulfidgehalt der oberen Schicht im System Cu-Zn-S.

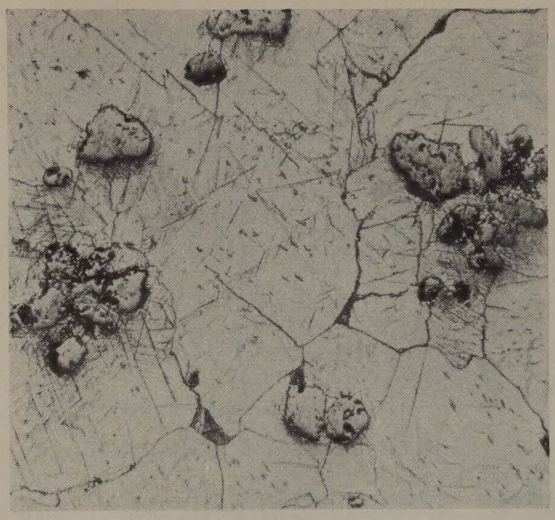

Bild 4. Obere Schicht der Schmelze 2 mit 75,73 % Cu, 3,48 % Zn und 20,75 % S, entsprechend 94,80 % Cu_2S und 5,17 % ZnS. (Vergr. 150 ×)

Auswertung der Analysenergebnisse.

Zur besseren Übersicht seien die Ergebnisse in ein Gleichgewichtsdreieck eingetragen; die Eckpunkte bilden die drei Elemente Kupfer, Zink und Schwefel so, daß die Basis des Dreiecks vom System Cu - Zn gebildet und die Spitze vom Schwefel eingenommen wird (Bild 2).

Aus dieser Darstellung gewinnt man den Eindruck, daß mit der Erreichung eines Gehaltes von 33 % Zn in der unteren Schicht höher zinkhaltige Legierungen nur noch mit Zinksulfid im Gleichgewicht stehen, wie es die gestrichelte Gerade andeutet. Es ist andererseits aber auch möglich, daß sich die Gleichgewichtslinien zum ZnS hin zusammendrängen, so daß erst Zink mit Zinksulfid allein im Gleichgewicht steht. Im folgenden ist noch ein Kurvenblatt wiedergegeben, dessen Ordinate der Zinkgehalt der unteren Schicht und dessen Abszisse der Zinksulfidgehalt der oberen Schicht bildet (Bild 3).

Bild 5. Obere Schicht der Schmelze 5 mit 66,74 % Cu, 11,00 % Zn und 22,20 % S, entsprechend 83,55 % Cu_2S und 16,40 % ZnS. (Vergr. 150 ×)

Die in der oberen Schicht vorhandene Menge Schwefel ist gerade so groß, wie es die Bildung von Kupfersulfür und Zinksulfid aus den gefundenen Mengen Kupfer und Zink erfordert. Hingegen ist für die Schmelzen 9 und 10 noch etwas Metall im Überschuß. Dies macht sich im Kurvenblatt durch ein geringes Herausfallen der betreffenden Punkte aus dem Kurvenzug bemerkbar. Die im Kurvenblatt eingesetzten Werte für das Zinksulfid sind aus der analytisch ermittelten Menge Zink errechnet worden. Dieser Mehrgehalt an Metall

Bild 6. Obere Schicht der Schmelze 8 mit 56,04 % Cu, 20,61 % Zn und 23,45 % S, entsprechend 70,17 % Cu_2S und 30,76 % ZnS. (Vergr. 150 ×)

gegenüber dem vorhandenen Schwefel ist wohl nicht auf eine Löslichkeit von Kupfer, Zink oder beider gemeinsam in ihren Sulfiden zurückzuführen. Bei den Legierungen, die diese Erscheinung zeigen, erstarrt die obere Schicht schon bei etwa 1450 °, die untere bei etwa 970 °. (Die Werte sind den binären Zustandsbildern entnommen.) Wenn die obere Schicht erstarrt ist, werden noch aus der unteren Metalldämpfe aufsteigen und beim Durchgang durch die obere mechanisch zurückgehalten werden. Darauf weist auch die Erscheinung hin, daß bei den Schmelzen 9 und 10 die obere Schicht schon sehr stark zerklüftet ist im Gegensatz zu den anderen Schmelzen, deren obere Schichten homogen erstarrt sind.

Wie aus den beiden Kurvenblättern und auch aus der Analysentabelle ersichtlich, sind die Untersuchungen bis zu einer Schmelze mit 22,37 % Zn in der unteren Metallschicht geführt worden. Die experimentelle Bestätigung der aus den graphi-

schen Darstellungen gezogenen Schlüsse an höher zinklegierten Schmelzen scheiterte an den aus dem Verhalten des Zinks herrührenden Schwierigkeiten. Es war schon über den hohen Dampfdruck des Zinks bei den hohen Temperaturen hinreichend berichtet worden. Um einen höheren Gehalt an Zink, als in Schmelze 10 erreicht, zu realisieren, muß, wie sich aus den Gleichgewichtsverhältnissen ergibt, bei Temperaturen oberhalb von 1700° gearbeitet werden. Auch die vorher beschriebene und für die angestellten Versuche benutzte Versuchsanordnung kann nicht verhindern, daß das Zink als unter außerordentlich hohem Druck stehende Stichflamme aus den Tiegeln herausbrennt. Es ist einfach unmöglich, das Zink stärker, als das geschehen ist, in der Schmelze anzureichern. Die gefundenen Werte beweisen aber die weitere Tendenz

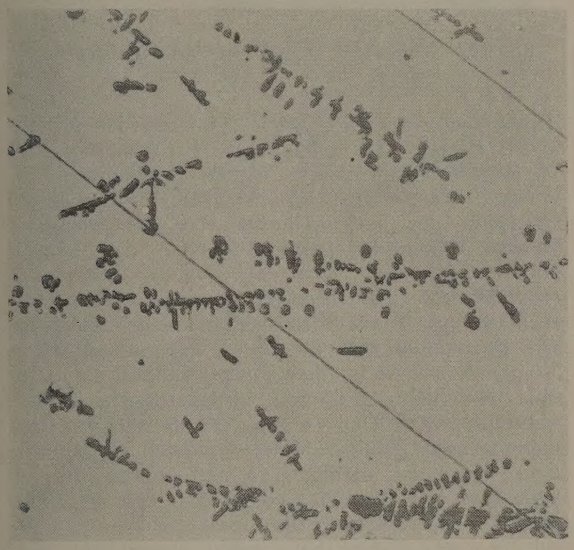

Bild 7. Aus der unteren Schicht der Schmelze 8: Zinksulfiddendriten in metallischer Grundmasse. 80,12 % Cu, 18,69 % Zn und 1,05 % S. (Vergr. 150 ×)

in dem System mit solcher Deutlichkeit, daß die gefolgerten Schlüsse durchaus berechtigt erscheinen.

Mikrographische Untersuchung.

Die mikrographische Untersuchung zeigt, daß die durch die chemische Analyse gefundenen Gleichgewichtsverhältnisse zwischen der oberen und der unteren Schicht tatsächlich vorliegen. Es ist dies das für den Schmelzzustand herrschende Gleichgewicht. Die Gleichgewichtsverhältnisse für den festen Zustand liegen aber anders. Bevor aber eine Betrachtung darüber stattfindet, soll erst das Bildmaterial gezeigt, und in der dann folgenden Besprechung darüber die sich aus der Betrachtung der unteren Schicht ergebenden Schlußfolgerungen gezogen werden. Sämtliche Schliffe wurden mit 4 %iger Zyankalilösung geätzt. Die vorstehenden Bilder Nr. 4, 5 und 6 sind Aufnahmen der oberen Schichten, Kupfersulfür und Zinksulfid ent-

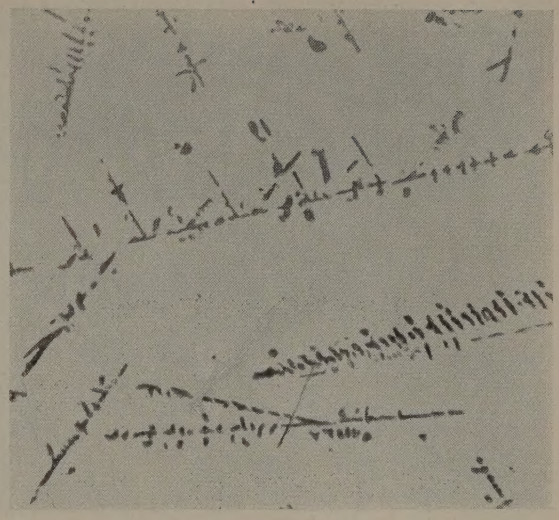

Bild 8. Aus der unteren Schicht der Schmelze 9: Zinksulfiddendriten in metallischer Grundmasse. 76,87 % Cu, 21,93 % Zn und 1,04 % S. (Vergr. 150 ×)

haltend. Die grauen Einlagerungen bestehen aus Zinksulfid. Die hellen angeätzten Flächen sind Kupfersulfür.

Die Schliffe geben deutlich die wachsenden Mengen an Zinksulfid wieder. Metalleinschlüsse sind in den oberen Schichten nicht zu finden. Eine Ausnahme machen wieder die Schmelzen 9 und 10, die hin und wieder einige kleine kreisförmige Einschlüsse zeigen. Die Gründe dafür sind schon weiter vorn erörtert worden.

Die nun folgenden Bilder Nr. 7, 8, 9, 10 und 11 sind Aufnahmen, die die unteren Schichten einiger Schliffe wiedergeben. Dazu wäre vorerst zu be-

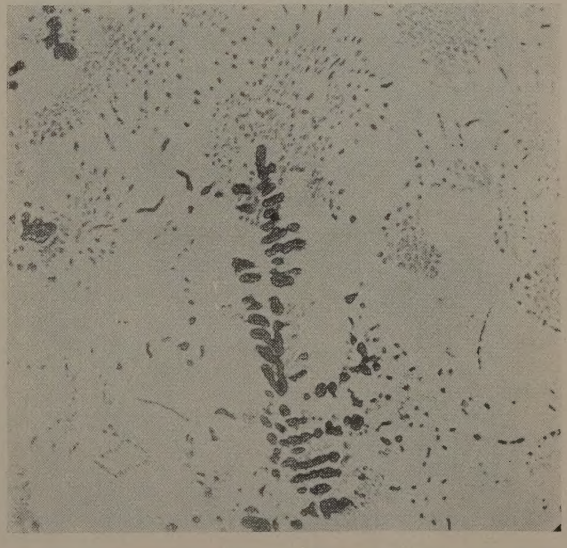

Bild 9. Aus der unteren Schicht der Schmelze 5: Zinksulfiddendriten neben Eutektikum in metallischer Grundmasse. 86,89 % Cu, 12,01 % Zn und 1,00 % S. (Vergr. 150 ×)

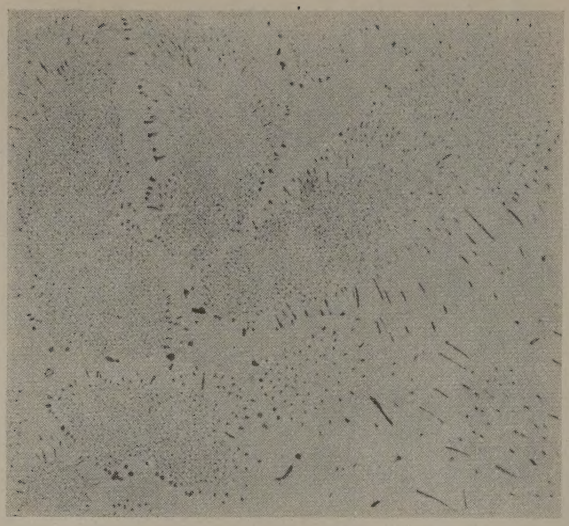

Bild 10. Aus der unteren Schicht der Schmelze 4: Eutektisches Gefüge Metall + Zinksulfid 87,79 % Cu, 10,98 % Zn und 1,01 % S. (Vergr. 150 ×)

merken, daß sämtliche unteren Schichten bei der mikrographischen Untersuchung das gleiche Aussehen zeigen. Neben dendritischen Ausscheidungen von Zinksulfid findet sich ein Eutektikum.

Sämtliche Schliffe wurden mit 4 %iger Zyankalilösung geätzt. Die in der metallischen Grundmasse befindlichen Einschlüsse wurden davon aber nicht angegriffen.

Das Auftreten von Kupfersulfür neben Zinksulfid ließ sich nie nachweisen. Der vom Metall

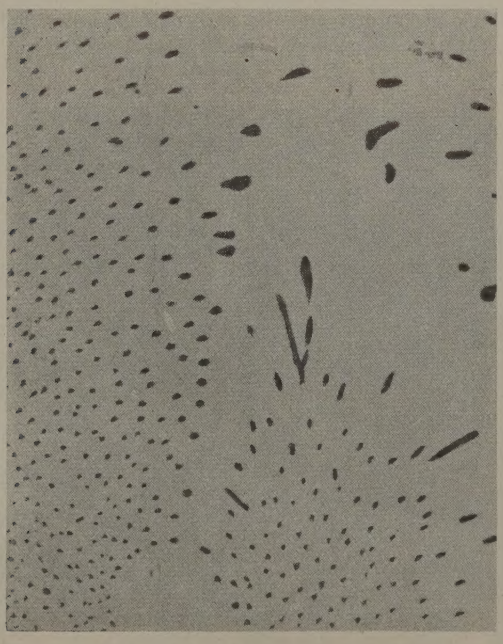

Bild 11. Aus der unteren Schicht der Schmelze 2: Eutektisches Gefüge Metall + Zinksulfid 94,09 % Cu, 4,78 % Zn und 1,03 % S. (Vergr. 500 ×)

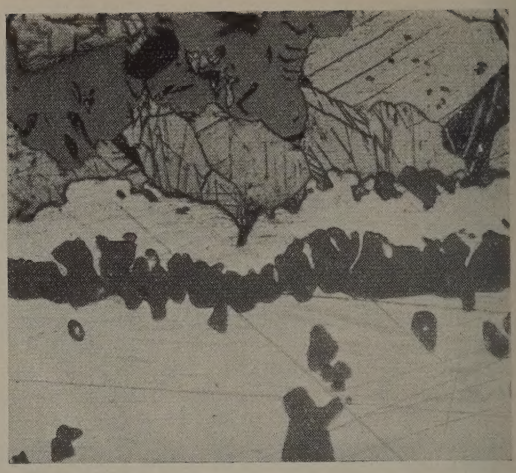

Bild 12. Schmelze 6: Zinksulfid-Zwischenzone der unteren Schicht. (Vergr. 300 ×)

gelöste Schwefel tritt beim Erstarren der Metallmasse nur an Zink gebunden in Erscheinung. Das Gleichgewicht in diesem Gebiet ist demnach divariant. Temperatur und Konzentration können innerhalb der naturbedingten Grenzen geändert werden, ohne daß eine Änderung der Phasen auftritt.

Daß die dendritischen Ausscheidungen tatsächlich aus Zinksulfidkristallen bestehen, prägt sich deutlich im Bild Nr. 9 aus, das nämlich einen Vergleich zwischen den Zinksulfidkristallen der oberen Schicht und den Einlagerungen in der unteren erlaubt. Der Vorgang, der durch diese Aufnahme veranschaulicht wird, war folgender. Nachdem die obere Schicht erstarrt war, sind bei weiterem Abkühlen in der unteren Schicht Zinksulfidkristalle gebildet worden und nach oben geseigert. Im allgemeinen liegen diese Ausscheidungen als schmale Zone zwischen oberer und unterer Schicht. In dem hier wiedergegebenen Beispiel befindet sich noch ein schmales Metallband zwischen der oberen Schicht und der Zwischenzone; in der oberen Schicht als graue Einlagerungen Zinksulfidkristalle in Kupfersulfür. Es ist auch im Bilde ohne weiteres deutlich erkennbar, daß die Kristalle der Zinksulfidzwischenzone von gleichem Aussehen wie die Zinksulfidkristalle der oberen Schicht sind. Ein deutliches und zudem immer anzutreffendes Beispiel dafür, daß in der unteren Metallschicht der Schwefel nur an Zink und nicht an Kupfer gebunden vorliegt. (Bild 12.)

Aus den Ergebnissen der metallographischen und der chemischen Untersuchung der erhaltenen Legierungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Das System Cu-Zn-S zerfällt in zwei Schichten, deren obere aus Kupfersulfür und wachsenden Mengen Zinksulfid besteht. Eine Löslichkeit für Kupfer oder Zink besteht nicht. Wenn auch die Analyse bei den höher zinklegierten Schmelzen mehr Metall als dem stöchiometrisch entsprechenden Verhältnis zum ermittelten Schwefel ergibt, so ist dieses auf schon vorher erörterte Umstände zu-

rückzuführen. Die untere Metallschicht vermag etwa 1 % S in gebundener Form aufzunehmen. Die mikrographische Untersuchung bringt eindeutig zum Ausdruck, daß der Schwefel in der unteren Schicht an Zink gebunden als Zinksulfid vorliegt.

Aus der mikrographischen Untersuchung muß man schließen, daß, nachdem die obere Schicht erstarrt ist, beim weiteren langsamen Abkühlen der Schmelze der in der unteren Schicht gelöste Schwefel nur an Zink gebunden als Zinksulfid abgeschieden wird. Die Seigerungserscheinungen zeigen weiterhin, daß diese Abscheidungen schon bei einer Temperatur erfolgen, bei der das Metall noch nicht vollständig erstarrt ist.

Die hier beschriebenen Erscheinungen sind auch bei Schmelzen mit sehr wenig Zink eindeutig beobachtet worden. Die unteren Schichten dieser Schmelzen zeigen nach dem Erstarren nur Zinksulfidausscheidungen. Hieraus ergibt sich also, daß im festen Zustand der Schwefel vorerst nur an Zink gebunden wird. Erst wenn das Zink restlos vom Schwefel in Sulfid übergeführt worden ist, kann Kupfersulfür gebildet werden. Das Zink besitzt demnach die größere Verwandtschaft zum Schwefel und ist in der Verwandtschaftsreihe der Metalle gegenüber Schwefel oberhalb des Kupfers einzuordnen.

Um noch einmal eindeutig festzulegen, daß das Zinksulfid gemäß den eben angestellten Überlegungen in der unteren Schicht ausgeschieden wird und nicht erst durch eine chemische Umsetzung innerhalb der erstarrten Masse gebildet wird, wurden folgende Versuche angesetzt.

Es wurden einige Schliffe teils mit, teils ohne obere Schicht zwischen 600 und 1000° $^1/_4$ bis $^3/_4$ h erhitzt, und zwar unter Holzkohle bei Anlaufzeiten von $^1/_2$ bis $^3/_4$ h. Durch schnelles Abschrecken der Stücke zuerst in Knochenöl und dann unter fließendem Wasser wurde das für die betreffende Temperatur bestehende Gleichgewicht eingefroren. Abgesehen davon, daß die Zinksulfidkriställchen sehr spröde geworden waren, waren irgendwelche Änderungen im Gefüge nicht festzustellen.

Die nach dem Prinzip von Berthelot maßgebenden Verbindungswärmen betragen nach Landolt-Börnstein für die Bildung von Kupfersulfür [16]) gemäß der Reaktionsgleichung $2\,Cu + S = Cu_2S + 18{,}26$ kcal (Thomsen) bzw. + 19,0 kcal (von Wartenberg). Die Verbindungswärme von Zinksulfid [17]) gemäß der Reaktionsgleichung $Zn + S = ZnS$ beträgt + 41,3 kcal (Mixter), + 39,57 kcal (Thomsen) bzw. + 43,0 kcal (Berthelot). Die Bildungswärme von Zinksulfid überwiegt demnach wesentlich die des Kupfersulfürs. Für die Bildungswärme zweier intermetallischer Verbindungen im System Cu-Zn sind die Geichungen $2\,Zn + Cu = Zn_2Cu + 10{,}41$ kcal und für $2\,Cu + 3\,Zn = Cu_2Zn_3 + 16$ kcal [18]) angegeben. Die zum Zersetzen dieser Verbindungen notwendigen Energien können wohl bei der Bildung des Zinksulfids frei werden, aber nicht bei der des Kuprosulfids. Dieser Schluß würde im Einklang mit den für den festen Zustand ermittelten Ergebnissen stehen. Aber wie bekannt, ist das Berthelotsche Prinzip bei höheren Temperaturen nicht mehr anwendbar. Und auch hier sehen wir, wie sich im Schmelzzustand die Gleichgewichtsverhältnisse verlagern, indem bei diesen Temperaturen auch Kuprosulfid beständig ist, trotzdem noch freies Zink in der Schmelze vorhanden ist. Dieses Gleichgewicht stellt sich beim Zusammenschmelzen von Kupfer mit Zinksulfid ebenso ein wie beim Zusammenschmelzen von Kupfersulfür mit Zink.

O. Bauer und H. Arndt [19]) haben das Verhalten einiger Metalle und Legierungen gegenüber Plastilin und freiem Schwefel untersucht. Die Versuche wurden ausgeführt bei Temperaturen bis 130°. Untersucht wurden neben Kupfer-Aluminium-, Kupfer-Zinn- und Kupfer-Manganlegierungen auch solche von Kupfer und Zink. Die Verfasser stellten fest, daß reines Kupfer von flüssigem Schwefel und auch von Plastilin bedeutend stärker angegriffen wird als die Legierungen. Da Aluminium und Mangan eine wesentlich größere Affinität zum Schwefel haben als Kupfer, steht das Verhalten dieser beiden Metalle nach Ansicht der Verfasser im Widerspruch zur Guertlerschen Verwandtschaftsreihe. Da sie voraussetzen, daß Zink eine geringere Affinität zum Schwefel hat als Kupfer, halten sie die Ergebnisse ihrer Versuche betreffend Zink für in Übereinstimmung mit der Guertlerschen Verwandtschaftsreihe. Wie nun in dieser Arbeit gezeigt wurde, ist aber auch das Zink dem Kupfer überzuordnen, und es ergibt sich somit bei sinngemäßer Auswertung ein Widerspruch mit der Guertlerschen Verwandtschaftsreihe. Eine analog den Versuchen von O. Bauer und H. Arndt durchgeführte Versuchsreihe ergab volle Übereinstimmung mit den von diesen beiden Forschern gefundenen Ergebnissen. So wurden Kupfer-Zinklegierungen mit mehr als 20 % Zn praktisch überhaupt nicht angegriffen. Es ergibt sich also die Tatsache, daß die Passivität der Metalle gegenüber Schwefel parallel geht mit der Affinität zum Schwefel. Je größer also die Affinität, desto größer ist die Passivität. O. Bauer und H. Arndt weisen in ihrer Arbeit auch darauf hin, daß es sich bei ihren Versuchen um Diffusionsvorgänge im festen Zustand handelt. Gerade eine Betrachtung dieses Umstandes führt dazu, daß das Verhalten eines Metalles im festen Zustand gegenüber einem Nichtmetall nicht so sehr von Affinitätsfragen, sondern hauptsächlich von Diffusionsmöglichkeiten abhängig ist. Die Bildung einer dünnen Sulfidschicht, praktisch kaum nachweisbar, kann eine weitere Diffusion vollkommen verhindern. Parallelerscheinungen dazu finden sich überaus zahlreich in der Metallkunde. So wird z. B. die Verwendbarkeit von Eisen zu Gefäßen, die gegen Nitriersäure beständig sind, hervorgerufen durch die Bildung einer außerordentlich

16) Landolt-Börnstein II (1923) S. 1531.
17) Landolt-Börnstein II (1923) S. 1521.
18) Landolt-Börnstein II (1923) S. 1546.

19) Das Verhalten einiger Metalle und Legierungen gegenüber Plastilin und freiem Schwefel; Z. Metallkde. 18 (1926) S. 85.

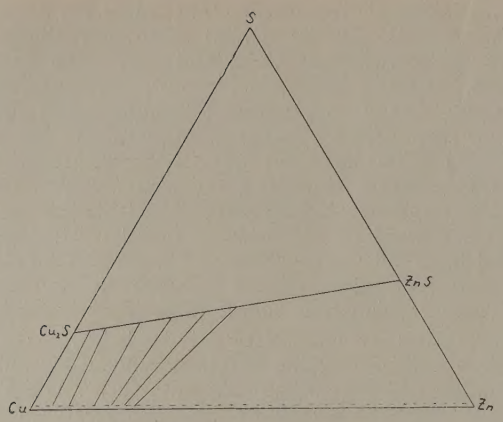

Bild 13. Das System Cu - Zn - S.

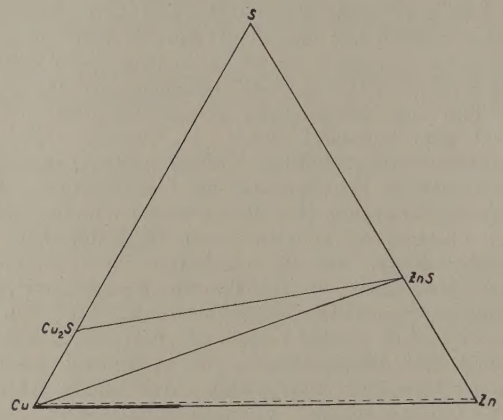

Bild 14. Das System Cu - Zn - S im festen Zustand.

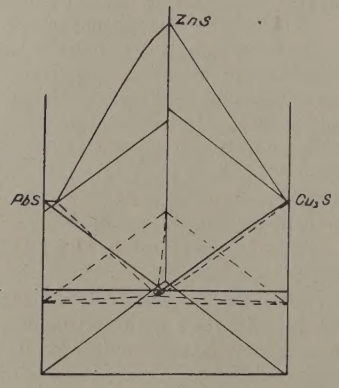

Bild 15. Das Raumdiagramm PbS - Cu_2S - ZnS.

dünnen Schicht von Eisenoxyd-Eisenoxyduloxyd. Die Passivität von Aluminium gegen Wasser beruht auf der Bildung einer Oxydhaut. Es läßt sich allgemein sagen, daß aus Versuchen, bei denen ein Nichtmetall auf ein kompaktes, im festen Zustand befindliches Metall zur Einwirkung gelangt, eine Klärung über Affinitätsfragen aus dem Grade der Einwirkung nicht herbeigeführt werden kann. Vorherrschend sind hier nur Diffusionsvorgänge, und nur diese bestimmen den Reaktionsverlauf und die Reaktionsgeschwindigkeit.

Nachdem die im System Cu-Zn-S vorgenommenen Versuche im vorliegenden eingehend geschildert und besprochen worden sind, seien die Ergebnisse noch einmal kurz zusammengestellt.

Zusammenfassung.

Im Schmelzzustand findet eine 2 - Schichtenbildung statt. Das System zerfällt in eine obere Sulfidschicht und eine untere, etwa 1 % Schwefel enthaltende Kupfer-Zinklegierung. In dem hier untersuchten Gebiet besteht ein Gleichgewicht der Metallschicht mit einer Kupfersulfür - Zinksulfidschicht, die mit wachsendem Zinkgehalt der unteren Schicht an Zinksulfid angereichert wird. Das hier wiedergegebene Gleichgewichtsdreieck gibt eine graphische Darstellung dieser Verhältnisse (Bild 13).

In der unteren Schicht bildet sich für den festen Zustand ein Gleichgewicht derart, daß der vorhandene Schwefel vorerst nur an Zink gebunden wird. Erst wenn das gesamte Zink sulfuriert ist, wird auch das Kupfer in Sulfid übergeführt (Bild 14).

Kupfer-Zinklegierungen können bis zu 1 % S aufnehmen. Dieser Schwefel tritt entweder als dendritische Ausscheidung von Zinksulfid in Erscheinung oder bildet ein Eutektikum Mischkristall + Zinksulfid.

Kupfersulfür und Zinksulfid nehmen kein Kupfer oder Zink auf.

In der Verwandtschaftsreihe der Metalle gegenüber Schwefel ist das Zink dem Kupfer überzuordnen.

B. Das System Bleisulfid - Kupfersulfür - Zinksulfid.

Einleitung.

Um eine restlose Klärung der im quaternären System sich einstellenden Gleichgewichtsverhältnisse herbeizuführen, ist die Kenntnis des ternären

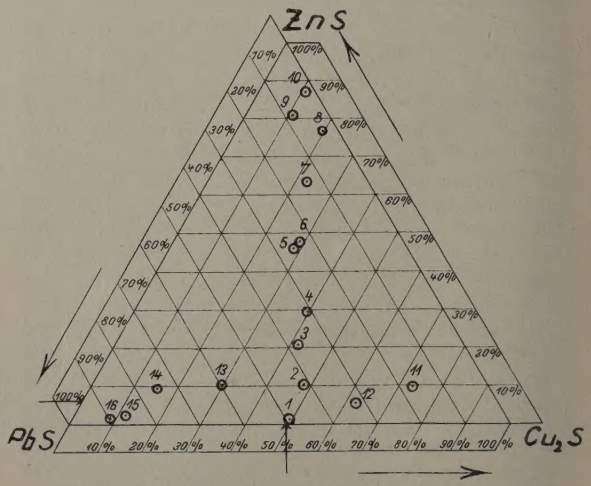

Bild 16. Lage der untersuchten Schmelzen (Tafel 4) im Konzentrationsbild PbS - Cu_2S - ZnS.

Schnittes PbS-Cu_2S-ZnS erforderlich. Die in diesem Dreistoffsystem auftretenden Kristallisationserscheinungen können erfahrungsgemäß aus den bekannten quasibinären Diagrammen Cu_2S-ZnS, Cu_2S-PbS und PbS-ZnS mit Hilfe eines Raumdiagramms dargestellt werden. Dieser Weg ist auch hier beschritten worden, und die so gefundenen Beziehungen sind durch das Experiment auf ihre Richtigkeit geprüft worden. Vorerst seien die quasibinären Diagramme mitgeteilt.

Die in Betracht kommenden quasibinären Systeme in der Literatur.

Die Untersuchung der quasibinären Systeme Cu_2S-PbS, Cu_2S-ZnS, PbS-ZnS ist von K. Friedrich durchgeführt. Das System Cu_2S-PbS [20]) besteht aus zwei von den Erstarrungspunkten des Kupfersulfürs und des Bleisulfides ausgehenden Kurvenstücken, die sich im eutektischen Punkt bei 542 ° treffen. Das Eutektikum besteht aus 51 % Cu_2S und 49 % PbS. Das System PbS-ZnS [21]) baut

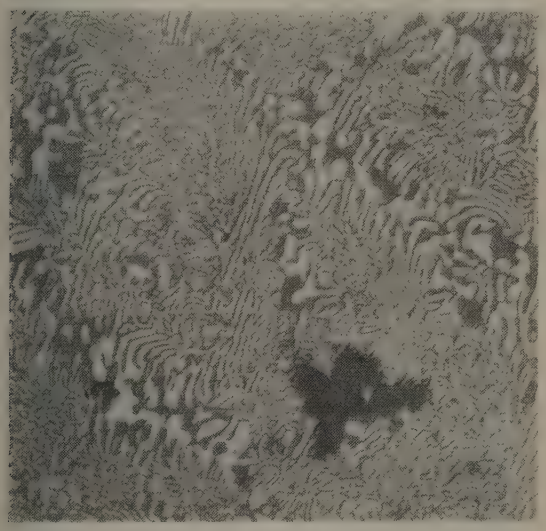

Bild 17. Dunkelgraue Primärkristalle: ZnS, binäres Eutektikum, weiße Kristalle: PbS, graue Kristalle: Cu_2S. (Vergr. 700 ×)

sich in ähnlicher Weise auf. Nur liegt hier die Eutektikale bei 1040 ° bei einer Konzentration von 93 % PbS und 7 % ZnS. Im System Cu_2S-ZnS [22]) fällt der eutektische Punkt bei 1110 ° praktisch mit dem Erstarrungspunkt des Kupfersulfürs zusammen. Die Schmelzpunkte der reinen Verbindungen sind für Zinksulfid 1680 °, für Cu_2S 1130 ° und für PbS 1120 °.

Das Raumdiagramm.

Auf Grund dieser bekannten Daten wurde das Raumdiagramm konstruiert (Bild 15).

20) Die Schmelzdiagramme der binären Systeme Schwefelsilber-Kupfersulfür und Bleiglanz-Kupfersulfür; Metallurgie 4 (1907) S. 671.

21) Die Zinkblende als Steinbildner; Metallurgie 5 (1908) S. 116.

22) Die Zinkblende als Steinbildner; Metallurgie 5 (1908) S. 118.

Bild 18. Schmelze 2, dunkelgraue Primärkristalle: ZnS, binäres Eutektikum, weiße Kristalle: PbS, graue Kristalle: Cu_2S. (Vergr. 500 ×)

Die Vorderfläche wird von dem Diagramm PbS-Cu_2S aufgebaut. Die Seitenflächen werden von den PbS-ZnS- und Cu_2S-ZnS-Diagrammen gebildet. Von den drei eutektischen Punkten des Systems laufen Kurven (gestrichelt) so in den Raum, daß sie sich im ternären eutektischen Punkt treffen. Dieser Punkt wird sehr wahrscheinlich nicht weit unterhalb des Schmelzpunktes des binären PbS-Cu_2S-Eutektikums liegen.

Die vom Cu_2S-ZnS-Eutektikum ausgehende Kurve wird voraussichtlich mit dem vom Kupfersulfür zum binären Eutektikum PbS-Cu_2S laufenden Kurvenstück zusammenfallen. Es ist demnach zu erwarten, daß der ternäre eutektische Punkt mit dem binären eutektischen Punkt PbS-Cu_2S zusammenfällt. Die dem ternären Eutektikum entsprechend zusammengesetzte Schmelze muß beim Erstarren in die drei Kristallarten PbS, Cu_2S und ZnS zerfallen.

Aus dem so konstruierten Raumkörper lassen sich die Kristallisationserscheinungen beim Abkühlen einer die drei Sulfide enthaltenden Schmelze

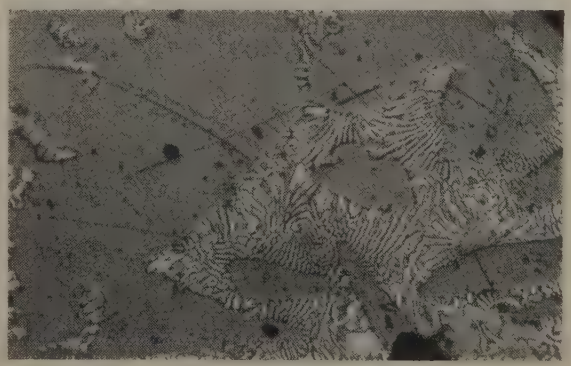

Bild 19. Schmelze 5, dunkelgraue Primärkristalle: ZnS, binäres Eutektikum, weiße Kristalle: PbS, graue Kristalle: Cu_2S. (Vergr. 500 ×)

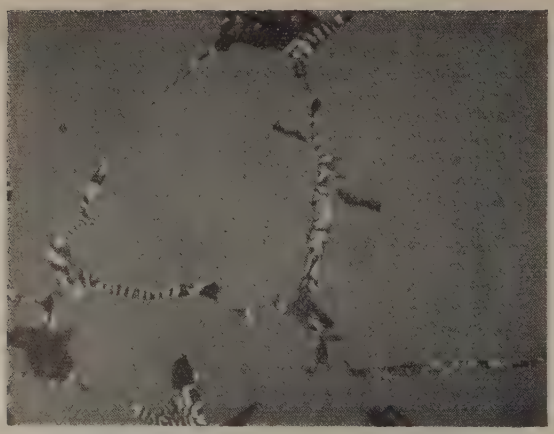

Bild 20. Schmelze 9: Der Zinksulfidgehalt ist hier schon so groß geworden, daß das Eutektikum nur noch an den Korngrenzen auftritt. Die größeren schwarzen Stellen sind Hohlräume. (Vergr. 300 ×)

wie folgt ableiten. Ist die Zusammensetzung so gewählt, daß die Komponenten Cu_2S und PbS neben ZnS im ungefähren Verhältnis 1 : 1 vorhanden sind, dann wird primär eine Ausscheidung von Zinksulfidkristallen erfolgen. Diese Zinksulfidkristalle werden von ternärem Eutektikum eingeschlossen sein. Enthält die Schmelze mehr an Kupfersulfür bzw. Bleisulfid, als dem Verhältnis 1 : 1 entspricht, so wird das betreffende Sulfid neben primären Zinksulfidkristallen sekundär aus der Schmelze erstarren. Die Kristalle werden wieder in der ternär eutektischen Grundmasse eingebettet sein. Beim Erstarren einer Schmelze, deren Zusammensetzung innerhalb der Liquidusfläche liegt, die in dem Raumkörper durch Verbindung der Punkte PbS, binär eutektischer Punkt PbS - ZnS, ternär eutektischer Punkt und binär eutektischer Punkt PbS-Cu_2S gebildet wird, tritt eine Primärkristallisation von Bleisulfid auf. Sekundär erstarrt Zinksulfid. Auch hier wird das Eutektikum auftreten.

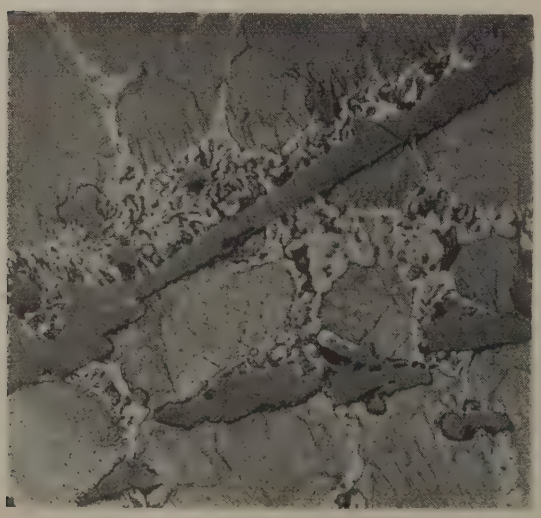

Bild 21. Schmelze 11, dunkelgraue Primärkristalle: ZnS, hellgraue Sekundärkristalle: Cu_2S, binäres Eutektikum, weiße Kristalle: PbS, graue Kristalle: Cu_2S. (Vergr. 500×)

Um diese aus dem Raumdiagramm abgeleiteten Beziehungen experimentell sicher zu stellen, wurden 16 Schmelzen angesetzt. Für 10 davon war die Zusammensetzung so gewählt, daß neben wachsenden Mengen Zinksulfid die Komponenten Cu_2S und PbS im Verhältnis 1 : 1 vorhanden waren. Die Schmelzen 11 und 12 enthielten etwa 70 bzw. 60 % Cu_2S neben den beiden anderen Sulfiden. Die Schmelzen 13 und 14 waren so zusammengesetzt, daß primär Zinksulfidkristalle und sekundär Bleikristalle zur Erstarrung gelangten. Im Gegensatz dazu wurde die Zusammensetzung für die Schmelzen 15 und 16 so gewählt, daß Bleisulfid primär und Zinksulfid sekundär aus der Schmelze kristallisierte.

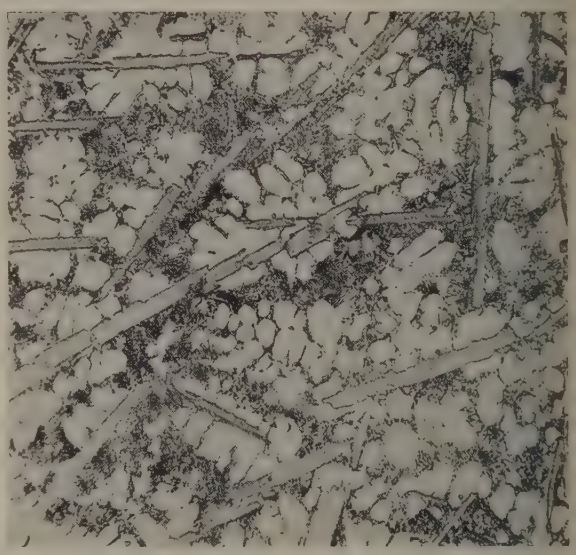

Bild 22. Schmelze 13, graue Primärkristalle: ZnS, weiße Sekundärkristalle: PbS, binäres Eutektikum, weiße Kristalle: PbS, dunkle Kristalle: Cu_2S. (Vergr. 150 ×)

Die im gewünschten Verhältnis eingewogenen Substanzen wurden in einem mit Asbestschiefer bedeckten hessischen Tontiegel im Kohlegrießwiderstandsofen nach Zugabe von etwas Schwefel eingeschmolzen. Die Schmelze wurde einige Male mit einem Kohlestab durchgerührt.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, zuerst Kupfersulfür und Bleisulfid zusammen einzuschmelzen und dann das Zinksulfid nach und nach einzutragen. Bei hohem Zinksulfidgehalt lassen sich so die Schmelzen am besten herstellen. Bei den zum Lösen des Zinksulfids notwendigen Temperaturen verdampft schon etwas Bleisulfid. Die Einwaagen für die Versuche betrugen 40 bis 50 g.

Sämtliche Reguli wurden analysiert. Die Tafel 4 bringt die erhaltenen Analysenergebnisse. Die Spalten 2, 3, 4 und 5 geben den Gehalt der Reguli an dem betreffenden Element in Prozent wieder.

Tafel 4.

Zusammensetzung der Schmelzen im System Bleisulfid-Kupfersulfür-Zinksulfid.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Schmelze Nr.	Pb %	Cu %	Zn %	S %	PbS %	Cu_2S %	ZnS %	
1	41,87	40,36	0,65	17,13	48,35	50,54	0,97	dicht
2	35,48	38,78	6,92	18,89	40,97	48,56	10,32	dicht
3	31,66	33,95	13,70	20,41	36,56	42,51	20,42	dicht
4	26,48	31,64	19,99	21,91	30,58	39,62	29,79	dicht
5	22,07	22,14	30,69	24,32	25,50	28,37	45,78	mit kleinen Poren
6	21,20	23,31	30,91	24,52	24,48	29,20	46,07	mit kleinen Poren
7	11,57	17,70	43,00	27,61	13,37	22,17	63,84	mit Hohlräumen
8	3,14	15,78	51,93	29,07	3,63	19,75	77,40	m. groß. Hohlräumen
9	6,82	8,37	54,26	30,23	7,87	10,48	80,63	stark zerklüftet
10	0,56	8,33	59,20	31,60	0,65	10,40	88,60	stark zerklüftet
11	14,50	58,93	6,45	20,15	16,74	73,78	9,61	dicht
12	26,92	46,97	4,45	18,80	31,08	62,20	6,64	dicht
13	51,41	23,80	7,08	17,52	59,37	29,80	10,55	dicht
14	64,57	12,14	6,62	16,37	74,68	15,19	9,86	dicht
15	73,50	8,80	2,61	14,98	84,87	11,02	3,98	dicht
16	77,74	6,52	1,36	14,30	89,77	8,17	2,03	dicht

Die Spalten 6, 7 und 8 zeigen den prozentualen Anteil der Einzelsulfide. Die Berechnung dieser erfolgte aus dem ermittelten Gehalt an dem entsprechenden Metall.

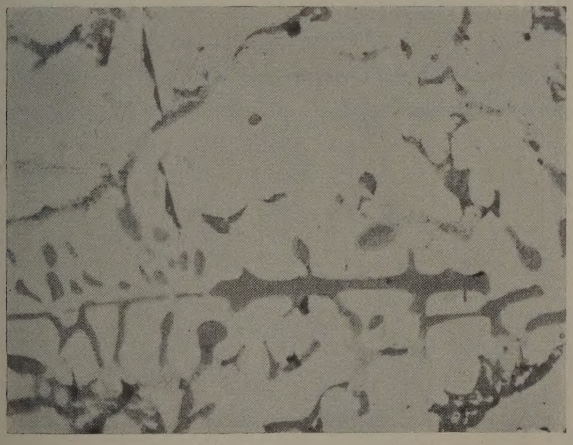

Bild 23. Schmelze 16, Primärkristalle von PbS dunkelgraue Kristalle in der Mitte des Bildes: Sekundärabscheidungen von ZnS. Die übrigen Einschlüsse: Cu_2S. (Vergr. 500 ×)

In das in Bild 16 wiedergegebene Gleichgewichtsdreieck sind die analytisch ermittelten Punkte eingetragen. Es ist deutlich daraus zu ersehen, daß die den Schmelzen 1 bis 10 entsprechenden Punkte dicht an der Verbindungslinie ZnS-binäres PbS-Cu_2S-Eutektikum entlanglaufen. Da die viel Zinksulfid enthaltenden Schmelzen sehr hoch erhitzt werden mußten, erfolgte ein starker Verlust an Bleisulfid. Die Schmelzen 11 und 12 fallen weiter zum Kupfersulfür hin, während die Schmelzen 13 bis 16 in der Bleisulfidecke liegen.

Mikrographische Untersuchung.

Die mikrographische Untersuchung der Schmelzen zeigt, daß die erwarteten Kristallisationserscheinungen bis auf das ternäre Eutektikum tatsächlich auftreten. Die Bildung eines ternären Eutektikums konnte nicht festgestellt werden.

Das Bild 17 (Schmelze 1 mit 0,97 % ZnS) zeigt neben ZnS-Primärkristallen nur binäres PbS-Cu_2S-Eutektikum.

Die Bilder 18, 19 und 20 zeigen weitere Schliffaufnahmen aus der Reihe der Schmelzen 2 bis 10. Sämtliche Schliffe wurden mit 4 %iger Zyankalilösung geätzt. Von dieser wird nur Kupfersulfür angegriffen. Bleisulfid zeichnet sich als weiße Kristallart ab, während Zinksulfid als grauer Bestandteil zu erkennen ist. Die mikrographische Untersuchung dieser Schmelzen zeigt Primärkristalle von Zinksulfid neben binärem Eutektikum PbS-Cu_2S. Hin und wieder zeigen sich Sekundärabscheidungen von Kupfersulfür.

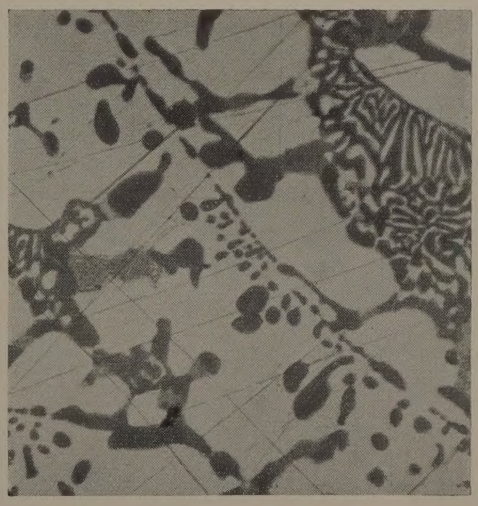

Bild 24. Schmelze 15, weiße Primärkristalle: PbS, dunkelgraue Kristalle in der Diagonalen: Sekundärkristallisation von ZnS. Die übrigen Einschlüsse Cu_2S; rechts oben: binäres Eutektikum von Cu_2S - PbS. (Vergr. 700 ×)

Die Bilder 21 und 22 zeigen Aufnahmen der Sekundärkristallisation von Kupfersulfür bzw. Bleisulfid.

Die Bilder 23 und 24 geben einen Überblick über die Sekundärkristallisation von ZnS. Bei der Betrachtung der Schliffe unter dem Mikroskop zeichnen sich die verschiedenen Kristallarten wesentlich schärfer ab als aus den Photographien hervorgeht.

Das binäre Eutektikum tritt in den Schmelzen 15 und 16 meistens nicht sehr deutlich in Erscheinung. Das erklärt sich daraus, daß die massenhaft in der Schmelze vorhandenen PbS-Kristalle selektiv auf das beim Erstarren des Eutektikums sich ausscheidende Bleisulfid wirken, so daß das Kupfersulfür allein übrig bleibt.

Die Versuche haben gezeigt, daß die dem Raumdiagramm entnommenen Vorstellungen von den Kristallisationserscheinungen im System PbS-Cu_2S-ZnS zu Recht bestehen. Der ternär eutektische Punkt fällt praktisch mit dem binär eutektischen Punkt PbS-Cu_2S zusammen. Die vom Zinksulfid herabfallende Liquidusfläche durchläuft ein Tal, um dann wieder zum Bleisulfid hin anzusteigen.

Zusammenfassung.

Je nach der Zusammensetzung einer die drei Sulfide enthaltenden Schmelze kristallisieren primär Zinksulfid oder Bleisulfid. Letzteres nur dann, wenn die Schmelze einen sehr hohen Bleisulfidgehalt und einen sehr niedrigen an ZnS aufzuweisen hat. Eine Primärausscheidung von Kupfersulfür erfolgt auf keinen Fall. Neben Zinksulfid können Bleisulfid oder Kupfersulfür sekundär zur Abscheidung gelangen. Des weiteren tritt immer ein binäres Eutektikum PbS-Cu_2S auf. Im Grenzfall scheidet sich neben Zinksulfid nur binäres Eutektikum ab. Das Auftreten eines ternären Eutektikums ließ sich nicht feststellen.

*

Besonderer Dank verpflichtet mich Herrn Prof. Dr. W. Guertler, Direktor des Institutes für angewandte Metallkunde, auf dessen Anregungen die vorliegenden Arbeiten zurückgehen. Auch Herrn Prof. Dr.-Ing. Dreibholz sei an dieser Stelle für die freundliche Unterstützung bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit herzlich gedankt.

Lebenslauf.

Ich, Erwin Hermann Strohfeldt, wurde am 9. Juli 1910 zu Berwartshausen (Hannover) als Sohn des Hermann Strohfeldt, Kriminalsekretär, und seiner Ehefrau Käthe, geb. Petri, geboren. Von Oktober 1916 bis 1920 besuchte ich die 136. Gemeindeschule zu Berlin, darauf das Andreas-Realgymnasium zu Berlin. Auf dieser Anstalt bestand ich im Herbst 1929 das Abiturientenexamen. Im Wintersemester 1929/30 immatrikulierte ich mich an der Universität Berlin, um Chemie zu studieren. Während meiner Studienzeit bin ich in verschiedenen Industriezweigen tätig gewesen, und zwar insgesamt $3^1/_4$ Jahre.